

공침법을 이용한 Ag-Ni 초미분 제조

김봉서, 우병철, 변우봉, 이희웅
한국전기연구소 전기재료연구부

Production of Ag-Ni fine powder by coprecipitation

Kim Dong-seo, Woo Byung-chul, Byun Woo-bong, Lee Hee-wong
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstracts

Silver-Nickel alloy has been used as a electrical contact material for low voltage, low current. Since the solubility between Ag and Ni is very low, it is difficult to produce Ag-Ni alloy by using conventional melting method and disperse Ni powder homogeneously in Ag matrix. In this study we have been produced fine Ag-Ni alloy powder by using coprecipitation method. Firstly, we have produced silver-nickel nitrate solution by dissolving the Ag and Ni ingot in nitric acid solution and then, coprecipitate (Ag, Ni)carbonate dropping Ag-Ni nitrate solution to sodium carbonate solution. (Ag, Ni) carbonate is heat-treated in H₂ atmosphere, 400°C and it has been analysed by TGA, SEM, XRD, ICP. It is represented Silver-Nickel alloy powder in the particle range of 0.1~0.5µm.

1. 서 론

Ag-Ni 접점은 가공성이 우수하여 거의 진조성 범위에서 가공하여 사용할 수 있는 금속계 접점재료로 약진에서 중진에 이르는 넓은 영역에서 사용이 가능한 재료이며, 내마멸성도 우수하고 접촉저항도 안정되어 있다.

종래의 합금 제조법으로 제조할 경우 Ag와 Ni은 두 원소사이의 고용도(Solid solubility)가 매우 낮기 때문에 Ag기지(matrix) 내에서 Ni이 불균형하게 편석하게 되어 양호한 특성을 나타내는 접점재료를 제조하기가 힘들고, 분말야금법에 의해서 제조하는 경우에는 조직의 미세화 및 균일화에 어려움이 있으며, 시료 분말의 입도가 작아질수록 가격이 비싸고 취급이 용이하지 않다.

합금제조법과 분말야금법의 단점을 극복하기 위해서는 제조단계에서 미리 Ag와 Ni가 원자단위로 미세하게 분포하도록 하여 재료의 조직적 특성, 기계적 특성, 전기적 특성 등을 양호하게 하는 것이 필요하다. 현재 분말을 제조하는 방법으로는 두가지가 제안되고 있다. 하나는 화학적인 방법을 이용하여 습식으로 분말을 제조하는 것으로 Ag와 Ni을 공침시켜 분자나 원자단위에서 혼합시키는 방법이고, 다른 하나는 Ag와 Ni을 함께 용해한 후 게스나 물을 분사하여 atomizing하는 직접 합금분말제조 방법이다. 공침법으로 제조된 분말은 특성이 우수하나 그 공정이 복잡하여 대량생산에는 많은 어려움이 있으며, atomizing법은 대량생산에는 적합하나 고가의 장비와 필요로 하고 재료의 손실량이 많은 단점이 있다.

본 연구에서는 공침법을 이용하여 우수한 특성을 지니는 Ag-Ni 초미분을 제조하는 것을 목표로 하였다.

II. 실험

실험에 사용된 Ag와 Ni은 99.99%이상의 고순도 금속을 사용하였으며, Ag와 Ni을 9:1의 무게비로 질산에 각각 용해한 후 교반기에서 균일하게 혼합하였다. 이때 용액의 온도는 약 70°C로 유지하였다.

용해시 사용한 질산의 양은 Ag 및 Ni을 완전히 용해시킬 수 있는 최소량만을 사용하였고, 용해 도중 발생하는 NO, NO₂ 등의 개스에 의한 NO₃⁻의 손실로 개산에 의해 예상되는 양보다는 조금 더 많이 첨가하는 것이 필요하다. 이 경우 과량의 질산이 첨가되면 공침조작의 pH가 너무 낮아지므로 이에 따른 적정 pH를 유지하기 위해 Na₂CO₃수용액의 첨가가 필요하게 되어 원료손실이 증가하게 된다. CO₃²⁻의 공급원으로서 Na₂CO₃를 용해하여 1M Na₂CO₃수용액을 제조하였고, 이용액에 (Ag,Ni)nitrate 수용액을 조금씩 적하하여 연녹색의 (Ag,Ni)carbonate 분말을 공침시켰다. 공침반응을 일으킨때 생성 분말의 형상 및 크기는 반응물들의 농도에는 큰 영향을 받지는 않지만 pH가 5.5이하가 되면 탄산화 반응이 일어나서 carbonate의 재용해가 일어나기 때문에 pH의 조절이 매우 중요하다.

공침이 완료된 (Ag,Ni)carbonate 분말은 여과지를 사용하여 용액을 제거한 후 수세 건조하였다. 이때 건조된 분말에는 Na₂CO₃ 중의 Na⁺이온이 어느 정도 잔류하고 있기 때문에 충분히 수세를 하여야 한다. 여과, 수세, 건조한 (Ag, Ni)carbonate 분말은 X-선 회절(XRD)분석으로 공침분말의 상을 조사하였고, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 공침분말의 입도 및 형상을 조사하였다.

(Ag, Ni)carbonate 분말을 Ag-Ni합금분말로 제조하기 위해서 열처리를 하였다. (Ag, Ni)carbonate는 고온의 불활성 분위기하에서 열분해하여 금속산화물과 이산화탄소로 분해된 후 고온의 수소 분위기에서 열처리하면 금속으로 환원된다. (Ag,Ni) carbonate 분말의 열분해온도를 조사하기 위하여 Ar분위기에서 TGA(Thermo gravimetric analysis)를 행하였다. 또한 금속산화물의 환원을 위해 수소분위기에서 400°C, 2시간동안 열처리를 하였다. 이같이 제조된 Ag-Ni 분말의 정성, 정량분석을 위해 WDS(Wavelength dispersive X-ray spectrometer)와 ICP(Inductively coupled plasma)를 사용하였다. 또한 최종분말의 상을 확인하기 위하여 XRD실험을 하였고, SEM을 이용하여 분말 입도와 형상을 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

(Ag,Ni) nitrate 수용액과 Na₂CO₃ 수용액으로 부터 공침된 (Ag,Ni) carbonate 분말을 수세, 건조한 후의 분말형상을 그림 1에 나타내었다. 분말의 입도는 약 0.1~0.3µm정도였으며, 형상은

구형이 대부분이었으나 일부는 원통형의 입자로 응집체를 이루고 있었다.

제조된 공침분말의 종류 및 결정구조를 X-선 회절을 이용하여 조사하였고, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 회절실험으로 나타난 상은 주로 Ag_2CO_3 였으며 그 회절각들은 조금씩 이동되어 나타났다. Ni에 관계된 피크가 나타나지 않는 것은 공침시 Ni원자가 Ag_2CO_3 격자에 혼합되어 Ag_2CO_3 의 피크에 묻혀버린 것으로 생각된다. XRD결과에서는 Ag_2CO_3 만 확인되었지만, WDS결과에서 Ni가 검출되었기 때문에 Ni원자가 Ag_2CO_3 격자에 묻혀 있는 것으로 생각된다. 그때의 WDS결과를 그림 3에 나타내었다.

(Ag, Ni)carbonate로 추정되는 합금분말은 열분해에 의해서 금속으로 환원되기 때문에 TGA를 이용하여 열분해온도를 조사하였고, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. TGA분석에서 알 수 있듯이 (Ag, Ni)carbonate는 약 200°C에서 이산화탄소의 분해가 시작되어 305°C에서 분해가 완료되었다. 이 결과는 Ag_2CO_3 의 분해와 비슷한 것으로 이와 같이 열분해 특성이 유사한 것은 (Ag, Ni)carbonate가 Ag_2CO_3 결정구조에 Ni이 소량 혼합되어 있는 상태로 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 그래서 (Ag, Ni)carbonate 분말의 열처리 온도는 이산화탄소의 분해가 완료되고, 금속산화물로 환원시킬 수 있는 400°C, 수소분위기로 하였다. 열처리 후의 분말 형상을 그림 5에 나타내었고, 이때의 분말의 입도는 열처리로 인하여 (Ag, Ni)carbonate 분말보다는 조금 조대하게 관찰되었다. 환원된 분말을 XRD로 분석한 결과, Ag피크만 관찰되었는데 이 피크들 또한 순수 Ag에 대해 조금 이동되어 있는 것으로 나타났고, 이 결과를 그림 6에 나타내었으며, WDS분석결과는 그림 7에 나타내었고 Ag와 Ni만이 관찰되었다. 이상의 결과로부터 Ag격자에 Ni이 소량 혼합되어 있거나, Ag와 Ni이 원자나 분자단위로 혼합되어 존재할 것으로 추측된다. 표 1에는 환원된 분말의 ICP분석결과를 나타내었고, Ag가 89.2wt%, Ni이 10.7wt%로 초기출발물질의 조성인 90:10의 조성비를 나타내었다.

표 1 제조분말의 성분분석 결과(ICP)

원 소	성 분(wt%)
Ag	89.2
Ni	10.7
C	<0.02

IV. 결 론

공침법을 이용한 Ag-Ni합금분말의 제조 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Na_2CO_3 수용액에 (Ag, Ni)nitrate수용액을 직하시켜 원형 또는 원통형의 0.1~0.3 μ m 입도를 가지는 연녹색의 분말을 얻을 수 있었고, 이분말은 XRD, WDS를 이용하여 (Ag, Ni)carbonate분말임을 확인하였다.
2. (Ag, Ni)carbonate분말의 열분해 시작온도는 약 200°C이고 완료온도가 310°C 부근임을 확인하였다.
3. (Ag, Ni)carbonate분말은 환원분위기에서 완전히 환원되었고, 제조된 분말은 원형의 0.1~0.5 μ m 크기고, 초기조성과 거의 동일한 분말을 얻었다.

참 고 문 헌

1. T. Wydeven and M. Levan, Anal. Chem. 40 363 (1968)
2. 日本窯業協會:セラミックス製造プロセス, p.17~34
3. 한국전기연구소, Inlay형 Ag-Ni 진기접점의 개발연구 (1991)

4. 土屋, 電氣接點技術, p.131

5. R.M. German, Powder metallurgy Science, p.73~81

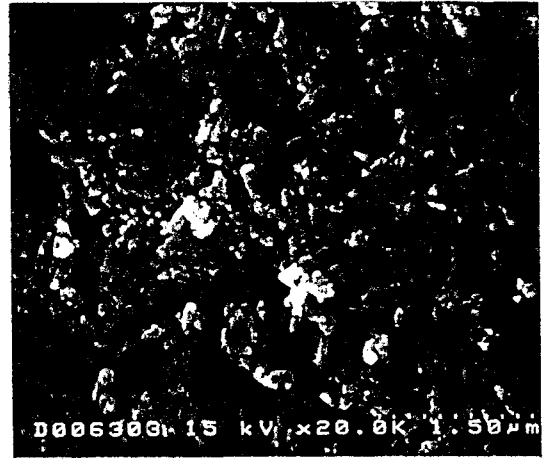


그림 1. (Ag, Ni)carbonate의 SEM사진

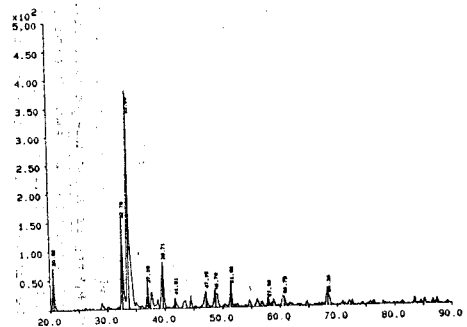


그림 2. (Ag, Ni)carbonate의 X-선 회절분석

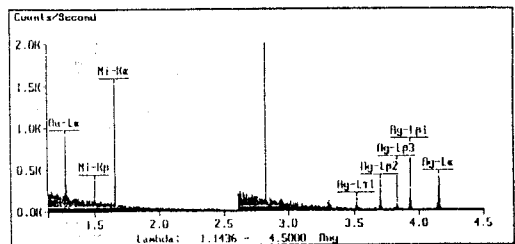


그림 3. (Ag, Ni)carbonate의 WDS분석

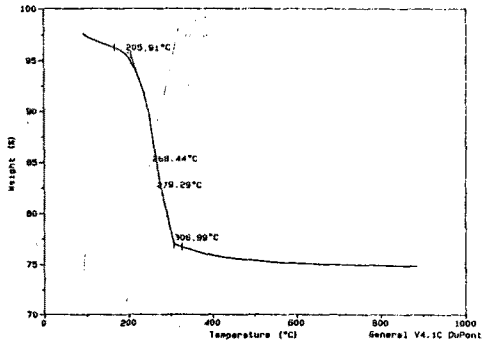


그림 4. (Ag, Ni)carbonate의 TGA분석

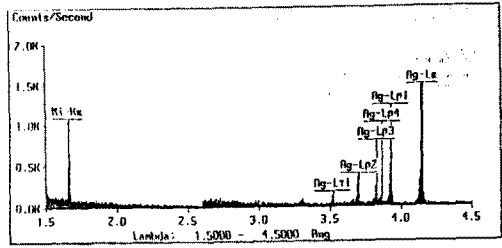


그림 7. 환원된 Ag-Ni분말의 WDS분석



그림 5. 환원된 Ag-Ni분말의 SEM사진

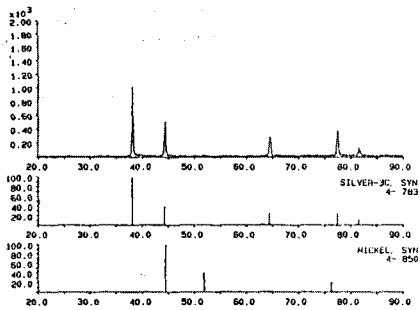


그림 6. 환원된 Ag-Ni분말의 X-선 회절분석